

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-308818

(43)Date of publication of application : 13.12.1989

(51)Int.Cl.

C01B 31/12

(21)Application number : 01-030873

(71)Applicant : YAMAGUCHI TATSUAKI

(22)Date of filing : 09.02.1989

(72)Inventor : YAMAGUCHI TATSUAKI

(30)Priority

Priority number : 63 27736 Priority date : 10.02.1988 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain in high yield activated carbon of large specific surface area, by adding an alkali to lignin or its derivative followed by heating treatment.

CONSTITUTION: Lignin or its derivative is spiked with an alkali followed by heating treatment. For said lignin derivative, thiolignin produced by neutralization of the wastewater from pulp manufacture by kraft process (sulfate process) or ligninsulfonic acid produced by condensation of a pulp cooking liquor from sulfite process followed by drying is readily available, therefore being suitably used; or said wastewater itself can be used. Said alkali is pref. sodium or potassium hydroxide. The heating treatment should be made at 300-900°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-308818

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月13日

C 01 B 31/12

8218-4G

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全4頁)

⑭ 発明の名称 活性炭の製造方法

⑯ 特 願 平1-30873

⑰ 出 願 平1(1989)2月9日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)2月10日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-27736

㉑ 発 明 者 山 口 達 明 東京都杉並区善福寺3丁目15番6号

㉒ 出 願 人 山 口 達 明 東京都杉並区善福寺3丁目15番6号

㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

活性炭の製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) リグニン又はその誘導体に、アルカリを添加し、ついで加熱処理して活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法。
- (2) リグニン誘導体が、チオリグニン又はリグニンスルホン酸である請求項1記載の方法。
- (3) リグニン誘導体としてパルプ製造廃液を用いる請求項1記載の方法。
- (4) アルカリがアルカリ金属の水酸化物である請求項1記載の方法。
- (5) アルカリが、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項1記載の方法。
- (6) 加熱処理を、温度300～900℃で行なう請求項1記載の方法。
- (7) 活性炭の比表面積が500 ml/g以上である請求項1記載の方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、各種物質の吸着剤として多くの用途がある高性能の活性炭を容易に製造する方法に関するものである。

(従来技術)

活性炭は、工業用吸着剤として古くから利用されているが、近年、公害防止などの技術の開発と共に、その需要が著しく増大している。現在実際に市販されている活性炭は、やしがら、おがくず、石炭などを原料として製造され、賦活方法によって、水蒸気賦活炭と塩化亜鉛賦活炭の二種類に大別されている。

(発明が解決しようとする課題)

上記の二種類の活性炭に関しては、製造上前者は900～1200℃の高温を必要とし、後者は薬品による腐蝕・汚染などが問題となっている。いずれも製造の際に高度の技術を必要とするため、かなり高価なことが問題点として指摘されている。

また、現在主流の一つをしめているやしがら炭

は、原料のやしらがらを輸入にたよっているため、その供給に不安があることも指摘されている。

一方、石炭を原料とする場合には、副生するタール状物質、廃ガスの処理に難があることが指摘されている。

さらに、これらの市販活性炭の比表面積は最高1600 m^2/g 程度であるが、これよりも比表面積の大きい活性炭が得られれば、吸着性能が向上するばかりでなく、従来になかった用途が開発されるものと期待される。

一方、活性炭の製造に際し、原料としてリグニン又はその誘導体を用いる検討もなされてきた。たとえば、塩化亜鉛や塩化カルシウムで賦活する方法（岸本ら、紙パ技術誌、23, 80, 199, 201 (1979)）、濃硫酸で炭化してから空気賦活する方法（B. K. Parkら、J. Korean chem. Soc., 20, 153 (1976)）等が知られている。

しかしながら、これまでの方法は、重金属、腐食性物質を使用したり、あるいは1000℃近く

に加熱する工程を含んでいたりと、さらに加熱工程が炭化、賦活と二段階であつたりして、上記の目的が達成されているとはいえない。

そこで、本発明者は、リグニン又はその誘導体を原料とし、比表面積が大きい活性炭を収率良く得る方法を見出すべく、種々検討を行ない、本発明に到達した。

（課題を解決するための手段）

すなわち、本発明の要旨は、リグニン又はその誘導体に、アルカリを添加し、ついで加熱処理して活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明方法においては、活性炭を製造するために、原料としてリグニン又はリグニン誘導体が用いられる。

リグニンはセルロースおよびヘミセルロースとともに植物体の骨格を形成する主要成分であり、木質化した植物組織から二次的成分である樹脂、タンニン、灰分などを除いた非炭水化物である。

このリグニンは、木材ではその含有量が20～30wt%に達するが、未変化の状態で単離しにくく、単離法としては、(i) リグニンを不溶解残渣として得る方法、(ii) リグニンを溶解して分離する方法に大別される常法を採用しうる。

工業的には、クラフト法（硫酸塩法）によるパルプ製造廃液を中和して得られるチオリグニン、サルファイト法パルプ蒸解液を濃縮乾燥して得られるリグニンスルホン酸、等の誘導体が入手しやすく、好適に使用される。

たとえば、チオリグニンを得る方法としては、クラフト法パルプ廃液であるKP黒液を硫酸で中和してpH2程度でチオリグニンを析出させる方法、又はCO₂を吹込んでpH9程度で大部分のチオリグニンを析出させる方法等が採用される。

また本発明においては、原料としてリグニン又はその誘導体を含む廃液類も使用しうる。たとえば、上記のKP黒液が挙げられるが、得られる活性炭の特性を向上させるために好適には酸化カルシウム、酸化バリウム等を、好適には水溶液

として添加して、無機塩類を沈殿させた上澄液を用い得る。

次に、本発明方法においては、リグニン又はその誘導体に、アルカリが添加される。アルカリとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物もしくは炭酸塩、カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物もしくは炭酸塩、等が挙げられるが、得られる効果等の点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが最適である。これらのアルカリは、固体、水溶液のいずれも使用しうる。

その使用量は、リグニン又はその誘導体1重量部に対し、通常0.1～10重量部程度、好ましくは1～5重量部程度から選択される。

上記アルカリを添加した後、リグニン又はその誘導体は、加熱処理され、活性炭が得られる。たとえば、乾留炉中でリグニン又はその誘導体に対して所定量のアルカリ水溶液を加えてよく攪拌した後、加熱して水を留去し、さらに温度を上昇させて炭化・賦活を一度に完成し、内容物を取り出

して水を加えてアルカリを回収し、残った炭化物を十分に水洗・乾燥すると高性能の活性炭を得ることができる。

上記加熱は、300～900℃程度、好適には400～650℃程度の温度で、通常0.5～4.8時間程度、好適には1～5時間程度行なわれ、炭化・賦活が同時になされる。

上記加熱処理に際しては、乾留炉（焼成炉）、たとえばロータリーキルン等を用いることができ、大気圧下で、そのままもしくは窒素のような不活性ガスの気流中で昇温する。昇温の過程で留去してくる水分・分解油は出口にとりつけた凝縮器によってトラップして回収する。また、メタンを主成分とする廃ガスも別途回収することができる。なお、工業的にはこれらの副生物を燃焼廃棄することもできる。

上記加熱処理が終了すると、放冷後、アルカリを含む炭化物を炉より取して粉碎し、まず水を加えて加熱洗浄し、洗液からアルカリが回収される。さらに、希酸によって再度加熱洗浄をし、洗液の

pHが7前後になるまでくり返すのが好適である。

（実施例）

以下、実施例によりさらに本発明を詳細に説明する。

実施例1～10

リグニンスルホン酸（山陽国際パルプ製、"サンエクスP-252"、リグニンスルホン酸60%、多糖類36%を含有する）を、表1記載の所定量の水酸化ナトリウム又は炭酸ソーダを混合した後、ステンレス製ビーカーに入れ、それを鉄製レトリット中におき、電気炉にて所定温度まで、昇温速度2～3℃/minで加熱を続け、所定温度に達した後、所定時間その温度に保持した。昇温の途中では水分が留去され、またガス発生が認められた。そのガスの主成分は、メタンであった。ついで放冷し、得られた炭化物を水洗して、アルカリを回収し活性炭を得た。結果を第1表に示す。

なお、比表面積は、BET比表面積であり、"クアントソープ表面測定装置"（Quantasorb社製）を用いる1点法（窒素ガス）によって測定した。

実施例11

リグニンの純度を特に高めたいいわゆる変成リグニンスルホン酸（山陽国際パルプ製、"パニレックスRN"）に対してカセイソーダを重量比で1加え、上述のようにして450℃で1時間加熱（すなわち、炭化・賦活して得られた活性炭の比表面積をBET法で測定すると1850ml/gとなり、このもののヨウ素吸着能（JIS K-1474）1300mg/gとなった。

実施例12

クラフト法によるリグニンであるいわゆるチオリグニン（Westvaco社製、"IndulinAT"）を原料として実施例11と同様に製造した活性炭の性能は、比表面積2750ml/gで、ヨウ素吸着能2090mg/gとなった。

また、この活性炭の細孔分布をN₂吸着法により測定（測定装置としてCarbo-Erba社製、"Sorptomatic"を用いた）した結果を第1図に示す。

すなわち、細孔径15～100Åにわたる範囲

第1表

実施例	炭化温度 (℃)	アルカリ/リグニン (g/g-リグニン)	炭化時間 (時間)	収 率 (g/g-リグニン)	比表面積 (ml/g)
実施例1	300	NaOH	1	0.15	350
2	400	"	"	0.07	1,070
比較例1	450	0	"	0.40	63
実施例3	"	NaOH	"	0.20	740
4	"	"	"	0.10	1,200
5	"	"	"	0.06	1,340
6	"	"	"	0.16	1,080
7	"	"	2	0.14	1,335
8	500	"	4	0.07	1,600
9	600	"	1	0.06	1,330
10	450	Na ₂ CO ₃	"	0.3	230

が非常に発達していることがわかる。

実施例 13

KP 黒液に半量の酸化カルシウムを添加し、硫酸カルシウムなどの無機塩類を沈殿させた上澄液を原料として実施例 11 と同様にして活性炭を得た。得られた活性炭の比表面積は $710 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

実施例 14

実施例 12 において、カセイソーダに代えて、水酸カリウムを用い、 550°C で 3 時間、加熱して活性炭を得た。得られた活性炭のヨウ素吸着能は次のとおりであった。

すなわち、チオリグニンに対する水酸化カリウム重量比が 1、2 及び 3 のとき、それぞれヨウ素吸着能は 622、1100 及び 1740 mg/g であった。

(発明の効果)

本発明によれば、木材蒸解によるパルプ製造の際の副産物として多量に排出するリグニンあるいはその誘導体を原料として、アルカリを賦活剤と

して用い、従来法にくらべて低温で、しかも一段階の加熱プロセスで収率よく高性能の活性炭を得ることができる。

また、得られる活性炭は、きわめて高比表面積のものまで可能であり、さらに細孔特性も、たとえば、特に細孔径 $15 \sim 100 \text{ \AA}$ にわたる範囲が非常に発達しているのが特徴である。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 12 で得られた活性炭の細孔分布および細孔容積累積曲線を示す。

特許出願人 山口 達 明

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか 1 名

第 1 図

